

# PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

### NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C.20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE..

in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 25 October 2000 (25.10.00)	
<b>International application No.</b> PCT/EP00/02249	<b>Applicant's or agent's file reference</b> H 4026 PCT
<b>International filing date (day/month/year)</b> 14 March 2000 (14.03.00)	<b>Priority date (day/month/year)</b> 22 March 1999 (22.03.99)
<b>Applicant</b> KLUTH, Hermann et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
20 September 2000 (20.09.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:  
\_\_\_\_\_

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	<b>Authorized officer</b> <div style="text-align: center;">R. E. Stoffel</div>
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>H 4026 PCT</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 00/ 02249</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>14/03/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>22/03/1999</b>
Anmelder  <b>COGNIS DEUTSCHLAND GMBH et al.</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprach durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbaren **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann d r B hörd innerhalb ines Monats nach dem Datum der Absendung dieses international n Recherchenb richts in Stellungnahme v rl gen.

6. Folg nd Abbildung der **Zel hnungen** ist mit der Zusamm nfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_



wi vom Anm ld r vorgeschlagen



k in d r Abb.



weil der Anm ld r selbst k ine Abbildung vorg schlagen hat.



weil diese Abbildung di Erfindung besser kennzeichnet.



## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08K3/00 C08K7/24 C08G18/42 C08G18/66

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 679 669 A (BAYER AG) 2. November 1995 (1995-11-02)  Seite 2, Spalte 1, Zeile 1 -Seite 5, Spalte 7, Zeile 45 Beispiele 16,17	1-5,7, 10,12, 17,18
A	EP 0 853 073 A (SANYO CHEMICAL IND LTD ;SEKISUI HOUSE KK (JP)) 15. Juli 1998 (1998-07-15) Seite 3, Zeile 17 -Seite 7, Zeile 55 Beispiel 4; Tabellen 1,2	1,3,7,8, 10,12, 17,18
A	DE 197 02 760 A (JOACHIM GLUSKE FA) 30. Juli 1998 (1998-07-30)  Spalte 1, Zeile 19 -Spalte 5, Zeile 30  -/-	1,2,5,7, 10,12, 13,17,18

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. August 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/08/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEFÜHRTE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 36 16 100 A (PRO SAC S R L) 20. November 1986 (1986-11-20) Seite 9, Absatz 2 -Seite 19; Beispiel 1 -----	1,5,6,8, 12,18





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02249

Pat nt docum nt cit d in search report		Publication date	Patent family m mber(s)	Publication dat
EP 0679669	A	02-11-1995	DE 4414331 A CA 2147543 A JP 7300557 A	26-10-1995 26-10-1995 14-11-1995
EP 0853073	A	15-07-1998	JP 2901537 B JP 9157061 A AU 6243296 A CN 1197446 A WO 9711925 A	07-06-1999 17-06-1997 17-04-1997 28-10-1998 03-04-1997
DE 19702760	A	30-07-1998	NONE	
DE 3616100	A	20-11-1986	IT 1182036 B	30-09-1987



# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>1999/G005 PCT</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 00/ 02449</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>20/03/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>08/04/1999</b>
Anmelder  <b>TICONA GMBH et al.</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

#### 1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der Sprache ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

#### 4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

#### 5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in F. Id III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08G61/08 B23K26/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08F C08J B23K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 583 192 A (BENNETT CYNTHIA ET AL) 10. Dezember 1996 (1996-12-10) Spalte 6, Zeile 7 - Zeile 37 ---	1-6, 11-13
X	US 5 498 677 A (WELLER THOMAS ET AL) 12. März 1996 (1996-03-12) Spalte 7, Zeile 35 - Zeile 65 Anspruch 1 ---	1-6, 11-13
A	DE 43 28 133 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG ;DU PONT (US)) 31. März 1994 (1994-03-31) Ansprüche 1,2 ---	7-10
A	WO 96 33839 A (MINNESOTA MINING & MFG) 31. Oktober 1996 (1996-10-31) Seite 9, Zeile 25 - Zeile 32 ---	7-10
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. August 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/08/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Paalman, R



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>° CHANG T -C ET AL: "Excimer Pulsed Laser Ablation of Polymers in Air and Liquids for Micromachining Applications" JOURNAL OF MANUFACTURING SYSTEMS,US,SOCIETY OF MANUFACTURING ENGINEERING, DEARBORN, MI, Bd. 18, Nr. 2, 1999, Seiten 1-17, XP004174227 ISSN: 0278-6125 Seite 4, Spalte 2</p>	7-10





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02449

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5583192	A	10-12-1996	DE 4304309 A	18-08-1994
			AU 673396 B	07-11-1996
			AU 5504794 A	18-08-1994
			CA 2115195 A	13-08-1994
			CN 1096521 A	21-12-1994
			DE 59409016 D	27-01-2000
			EP 0610815 A	17-08-1994
			JP 7002953 A	06-01-1995
			MX 9401119 A	31-08-1994
US 5498677	A	12-03-1996	DE 4304311 A	18-08-1994
			AT 165848 T	15-05-1998
			CA 2115194 A	13-08-1994
			DE 59405872 D	10-06-1998
			EP 0610813 A	17-08-1994
			ES 2119915 T	16-10-1998
			JP 6336508 A	06-12-1994
DE 4328133	A	31-03-1994	DE 69305646 D	28-11-1996
			DE 69305646 T	20-03-1997
			EP 0656082 A	07-06-1995
			JP 8508207 T	03-09-1996
			WO 9404744 A	03-03-1994
			US 5529813 A	25-06-1996
WO 9633839	A	31-10-1996	AU 5325596 A	18-11-1996
			CA 2217018 A	31-10-1996
			EP 0822881 A	11-02-1998
			JP 11504264 T	20-04-1999



# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWES

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 02 JUL 2001

WIPO PCT



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts H 4026 PCT	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02249	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14/03/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 22/03/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08K3/00		
Anmelder COGNIS DEUTSCHLAND GMBH et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
  - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  20/09/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  28.06.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Kaul-Buchberger, E  Tel. Nr. +49 89 2399 8296 



**I. Grundlag des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-21                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-18                      ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,              Seiten:
- ☐ Ansprüche,                Nr.:
- ☐ Zeichnungen,              Blatt:



5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

**1. Feststellung**

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-18
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-18
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-18
	Nein: Ansprüche	

- 2. Unterlagen und Erklärungen**  
**siehe Beiblatt**

**VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung**

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:  
**siehe Beiblatt**





**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

1. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1 = EP-A-0679669

D2 = DE-A-19702760

D3 = EP-A-0853073

- 2.1. Dokument D1, das als nächstliegender Stand der Technik angesehen wird, offenbart (Beispiel 17) Schaumstoffe mit verbessertem Brandverhalten enthaltend ein Isocyanat des MDI-Typs, propoxyliertes Ethanolamin, Ölsäure, Triethanolamin und blähfähigen Graphit zur Herstellung von Kabelschotts und sonstigen Brandsperren. Außerdem beschreibt D1 (Spalte 5, Zeilen 38-58), daß noch zusätzliche brandwidrige Zusätze wie z.B. blähfähiger Glimmer, Silikate, Gesteinsmehl, Dolomit, Kreide oder Talkum anwesend sein können. Die Schaumstoffe werden auch als Dämmstoffe eingesetzt (Spalte 3, Zeilen 21-24).
- 2.2. Der Gegenstand der unabhängigen Ansprüche 1, 12, 17 und 18 unterscheidet sich von der Offenbarung von D1 dadurch, daß Füllstoffkomponente c-2 (mikroporenbildende, hochtemperturbeständige Füllstoffe) anwesend ist (siehe Punkt VIII.1).
- 3.1. Die Anmeldung enthält keine Beispiele, die zeigen, daß mit dem unterscheidendem Merkmal ein unerwarteter technischer Effekt erzielt wird. Deshalb kann die objektive Aufgabe, die mit diesem Merkmal gelöst wird nur in der Bereitstellung weiterer brandhemmender Schaumstoffe gesehen werden.
- 3.2. Dokument D2 beschreibt (Spalte 1, Zeile 61 und Spalte 5, Zeilen 27-28)



den Zusatz von Blähgraphit und/oder Blähglimmer (Vermiculit) zu brandhemmenden Polyurethanschäumen.

- 3.3. Dokument D3 beschreibt (Beispiel 4) den Zusatz von Glasholkugeln zu Polyurethanschäumen mit gutem Brandverhalten.
- 3.4. Wenn der Fachmann ausgehend von D1 nur eine Alternative bereitstellen wollte, so wird es als naheliegend angesehen, die aus D2 und D3 für den gleichen Zweck bekannten Füllstoffe einzusetzen.
- 3.5. Der Gegenstand der unabhängigen Ansprüche 1, 12, 17 und 18 erfüllt daher nicht die Erfordernisse von Artikel 33(3) PCT.
- 3.6. Die Merkmale der abhängigen Ansprüche 2-11 und 13-16 sind üblich (siehe D1- D3) und deshalb erfüllen auch diese Ansprüche nicht die Erfordernisse von Artikel 33(3) PCT.
4. Für alle Ansprüche 1-18 kann industrielle Anwendbarkeit anerkannt werden.

#### **Zu Punkt VIII**

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

1. Um Klarzustellen, daß die anmeldungsgemäßen Füllstoffe eine Füllstoffmischung mit allen 3 Füllstoffkomponenten c-1, c-2 und c-3 enthalten, sollten diese Komponenten in den Ansprüchen 1 und 12 durch das Wort "und" verbunden werden. Deshalb entspricht Anspruch 1 nicht den Erfordernissen von Artikel 6 PCT.
2. Außerdem sollte die letzte Zeile von Komponente b) (bis hierher überarbeitet..) aus Anspruch 1 gestrichen werden.
3. Das Volumenverhältnis in Anspruch 14 ist nicht definiert, da für "X", "Y", "Z" und "A" keine Werte angegeben sind. Deshalb entspricht Anspruch



14 nicht den Erfordernissen von Artikel 6 PCT.

4. Der Temperaturbereich in Anspruch 16 ist nicht definiert, da für "XX" und "YY" keine Werte angegeben sind. Deshalb entspricht Anspruch 16 nicht den Erfordernissen von Artikel 6 PCT.



## **Füllstoff enthaltende Schaumstoffe**

### **Gebiet der Erfindung**

Die vorliegende Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Füllstoff enthaltenden Schaumstoffe und betrifft Schaumstoffe mit erhöhtem Feuerwiderstand.

### **Stand der Technik**

Schaumstoffe werden im Bereich des Bauwesens vor allem für die Kälte- und Wärmedämmung eingesetzt. Solche Schaumstoffe werden meist industriell hergestellt und in Plattenform an die Baustelle geliefert. Die vorwiegend als Dämmmaterialien eingesetzten Schaumstoffe werden in der Regel nicht an Stellen im Bau eingesetzt, denen besondere brandschutztechnische Bedeutung zukommt, insbesondere sind hier Bauteilöffnungen (Fugen) sowie Leitungsdurchdringungen (Kabel und Rohre) im Bereich von Decken und Wänden zu nennen. Das Brandverhalten sowie der Feuerwiderstand solcher Schaumstoffe sind daher von großer Bedeutung. Insbesondere der Feuerwiderstand, also die Zeit, in der ein Bauteil den Durchtritt des Feuers zu verhindern mag, ist entscheidend.

Bei vielen Bauanwendungen, z. B. bei Durchführungen von Rohrleitungen, besteht daher das Bedürfnis, den Raum zwischen dem Rohr und der Mauerwerksöffnung (z.B. Kernbohrung) mit einem feuerwiderstandsfähigen Füllmaterial zu verschließen, damit im Brandfall eine Brandausbreitung über solche Rohrdurchführungen verhindert oder verzögert wird. Bekannte Kunststoff-Schaumstoffe wie sie beispielsweise in EP 0 624 170 B1 (Henkel) beschrieben sind, erfüllen jedoch diese Anforderungen an die Brandschutzeigenschaften bzw. den Feuerwiderstand nicht in ausreichendem Maße.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat daher darin bestanden, Schaumstoffe zu entwickeln, die sich durch verbesserten Feuerwiderstand auszeichnen. Der gewünschte hohe Feuerwiderstand sollte sowohl für sogenannte Ortschäume, die aus zwei Komponenten am/im Bau direkt hergestellt werden als auch für Ein-Komponenten Schäume, die üblicherweise in Aerosoldosen ausgebracht werden wie auch für vorgefertigte Schaumstoffe erreicht werden. Insbesondere sollte die Handhabung und Verarbeitung eines solchen Schaumes auch seinen Einsatz direkt vor Ort ermöglichen. Dazu ist vor allem eine Herstellung ohne oder mit nur geringfügiger Erwärmung der Ausgangsgemische erforderlich. Darüber hinaus ist gerade bei den sogenannte 2-Komponenten Schäumen eine gute Haltbarkeit (sog. „shelf-life“) der Produkte von großem Interesse. Wünschenswert war darüber hinaus ein Einsatz der

Schäume in der sog. RIM (reaction-injection-molding) Technik. Selbstverständlich ist auch eine wirtschaftliche Herstellung erwünscht.

### **Beschreibung der Erfindung**

Gegenstand der Erfindung sind Füllstoff enthaltende Schaumstoffe, die beispielsweise erhältlich sind durch Umsetzung von

- (I)      mehrfunktionellen Isocyanaten und
  
- (II)     Mischungen aus
  - a) Carbonsäuren sowie gegebenenfalls
  - b) Alkoholen und/oder primären und/oder sekundären Aminen,  
wobei zumindest a) oder b) mehrwertig sein muß und/oder a) und b) zu einer Hydroxycarbonsäure bzw. Aminocarbonsäure verbunden sindund
- c) Füllstoffmischungen, wobei die Füllstoffmischungen
  - c-1) anorganische, hochtemperaturbeständige Füllstoffe
  - c-2) mikroporenbildende, hochtemperaturbeständige Füllstoffe
  - c-3) thermisch aktivierbare Quellmittelenthalten.

Überraschendweise wurde gefunden, daß die so erhältlichen Schaumstoffe einen ausgezeichneten Feuerwiderstand aufweisen, welcher sich bei Prüfungen nach DIN 4102, Teil 2 nachweisen läßt und gleichzeitig wesentliche positive Eigenschaften wie geringes Gewicht, einfache Bearbeitbarkeit und Verformbarkeit unter Druck aufweisen. Von besonderem Vorteil ist, daß die erfindungsgemäßen Füllstoff enthaltenden Schaumstoffe geeignet sind in Form von 2-Komponenten Schäumen direkt vor Ort eingesetzt zu werden. Dies gelingt bei Temperaturen von 0-40 °C ohne vorheriges Erwärmen der Komponenten. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zeigen weiterhin eine gute Lagerstabilität, sie eignen sich des weiteren sehr gut, um nach der RIM-Technik verarbeitet zu werden. Dazu werden die Komponenten rasch dosiert und gemischt und das Gemisch in die Form (Werkzeug oder Hohlräume) injiziert, worin es je nach der Temperatur der Form bzw. des Reaktionsgemisches in Sekunden bis Minuten aushärtet.

Unter Schaumstoffen werden Materialien verstanden, deren wesentliche Bestandteile aus makromolekularen organischen Verbindungen bestehen, die über ihre ganze Masse verteilt offene und/oder geschlossene Poren enthalten und deren Rohdichte niedriger als die der Gerüstsubstanz ist.



### Mehrfunktionelle Isocyanate

In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Komponente (I) mehrfunktionelle Isocyanate eingesetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe der aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen mehrfunktionellen Isocyanate und daraus hergestellten oligomerisierten Produkten mit NCO-Gruppen.

Die Viskosität der mehrfunktionellen Isocyanate beträgt in der Regel bei 25 °C < 5000 mPas, gemessen nach DIN-53211.

Mit "mehrfunktionell" ist eine Funktionalität der Isocyanat-Komponente von größer als 1,5 gemeint. Die Isocyanat-Komponente kann auch ein Gemisch von Isocyanaten sein, wobei auch streng monofunktionelle Isocyanate mitverwendet werden können, z.B. Phenylisocyanat.

Vorzugsweise enthalten die geeigneten mehrfunktionellen Isocyanate im Mittel 2 bis höchstens 5, vorzugsweise zwischen 2,3 und 4 NCO-Gruppen. Beispielsweise seien als geeignete Isocyanate genannt Phenylisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), hydriertes MDI (H<sub>12</sub>MDI), Xylendiisocyanat (XDI), m- und p-Tetramethylxylendiisocyanat (TMXDI), 4,4'-Diphenyldimethylmethandiisocyanat, Di- und Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Dibenzylendiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, die Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI), gegebenenfalls in Mischung, 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethyl-cyclohexan (IPDI), chlorierte und bromierte Diisocyanate, phosphorhaltige Diisocyanate, 4,4'-Diisocyanatophenylperfluorethan, Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Ethylen-diisocyanat, Phthalsäure-bis-isocyanatoethylester, ferner Polyisocyanate mit reaktionsfähigen Halogenatomen, wie 1-Chlormethylphenyl-2,4-diisocyanat, 1-Brommethylphenyl-2,6-diisocyanat, 3,3-Bis-chlormethylether-4,4'-diphenyldiisocyanat. Schwefelhaltige Polyisocyanate erhält man beispielsweise durch Umsetzung von 2 mol Hexamethylen-diisocyanat mit 1 mol Thiodiglykol oder Dihydroxydi-hexylsulfid. Weitere wichtige Diisocyanate sind Trimethylhexamethylenendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobutan, 1,12-Diisocyanatododecan und Dimerfettsäure-diisocyanat. Interesse verdienen teilweise verkappte Polyisocyanate, welche die Bildung selbstvernetzender Polyurethane ermöglichen, z.B. dimeres Toluylendiisocyanat, oder mit beispielsweise Phenolen, tertiärem Butanol, Phthalimid, Caprolactam partiell oder vollständig umgesetzte Polyisocyanate.

In einer besonderen Ausführungsform enthält die Isocyanatkomponente anteilsweise Dimerfettsäureisocyanat. Als Dimerfettsäure bezeichnet man ein Gemisch von überwiegend C<sub>36</sub>-Dicar-

bonsäuren, das durch thermische oder katalytische Dimerisierung ungesättigter C<sub>18</sub>-Monocarbonsäuren, wie Ölsäure, Tallöfetsäure oder Linolsäure, hergestellt wird. Derartige Dimerfettsäuren sind dem Fachmann seit langem bekannt und kommerziell erhältlich. Die Dimerfettsäure läßt sich zu Dimerfettsäureisocyanaten umsetzen. Technisches Dimerfettsäurediisocyanat besitzt im Mittel mindestens zwei und weniger als drei Isocyanatgruppen pro Molekül Dimerfettsäure. Vorzugsweise besteht die Isocyanatkomponente (I) zu mehr als 30 Gew.-% -bezogen auf die Gesamtmenge an Isocyanaten-, insbesondere zumindest überwiegend, vorzugsweise vollständig, aus aromatischen Isocyanaten wie MDI. Besonders bevorzugt ist ein Polymer MDI mit einer Funktionalität von 2,3 bis 3,0.

Im allgemeinen werden aromatische Isocyanate bevorzugt, ebenso oligomerisierte NCO-endständige Addukte aus den oben genannten Isocyanaten und Polyolen, Polyaminen oder Aminoalkoholen. Jedoch vermögen auch aliphatische und cycloaliphatische Isocyanate schon bei Raumtemperatur schnell und vollständig zu reagieren. Besonders bevorzugt als aliphatische Polyisocyanate sind Trimerisate des Hexamethylenediisocyanates und Isophorondiisocyanates, bei denen durch Dünnschichtdestillation der Trimerisatlösung das Monomer HDI bzw. IPDI auf einen Gehalt unter 0,5%, und insbesondere unter 0,1 % gebracht wurde.

Für den Fall, daß die mehrwertigen Isocyanate mit Polyhydroxyfettsäuren umgesetzt werden, sollte das Äquivalent-Verhältnis von Isocyanat-Gruppen (NCO) zu Gruppen mit aktivem Wasserstoff (AKH) 2 : 1 bis 0,5 : 1, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 0,6 : 1 betragen. Sofern neben den beschriebenen Reaktionen mit Verbindungen mit aktivem Wasserstoff noch eine Trimerisierung von überschüssigen Isocyanatgruppen gewünscht wird, kann das Verhältnis von NCO : aktivem Wasserstoff auch bis zu 5 : 1 betragen.

Der Dampfdruck der mehrfunktionellen Isocyanate beträgt in der Regel maximal 0,0002 mbar bei 25 °C.

Die mehrfunktionellen Isocyanate liegen in der Komponente (I) in der Regel in Mengen zwischen 70 und 100 Gew.-% -bezogen auf die Gesamtmenge der Komponente (I)- vor, insbesondere zwischen 85 und 98 Gew.-%.

#### Carbonsäuren

Unter den als Bestandteil a) der Komponente (II) einzusetzenden Carbonsäuren werden Säuren verstanden, die eine oder mehrere Carboxyl-Gruppen (-COOH) enthalten. Die Carboxyl-Gruppen können mit gesättigten, ungesättigten und/oder verzweigten Alkyl- oder Cycloalkyl-Resten oder mit

aromatischen Resten verbunden sein. Sie können weitere Gruppen wie Ether-, Ester-, Halogen-, Amid-, Amino- Hydroxy- und Hamstoffgruppen enthalten. Bevorzugt werden jedoch Carbonsäuren, die als Flüssigkeiten bei Raumtemperatur leicht einarbeitbar sind, wie native Fettsäuren oder Fettsäuregemische, COOH-terminierte Polyester, Polyether oder Polyamide, Dimerfettsäuren und Trimerfettsäuren, unvollständig veresterte Gemische aus aliphatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Polyolen vorzugsweise auf Polyether-Basis. Konkrete Beispiele für die erfindungsgemäßen Carbonsäuren sind: Essigsäure, Valerian-, Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Isostearin-, Isopalmitin-, Arachin-, Behen-, Cerotin- und Melissin-Säuren sowie die ein- oder mehrfach ungesättigte Säuren Palmitolein-, Öl-, Elaidin-, Petroselin-, Eruca-, Linol-, Linolen- und Gadoleinsäure. Außerdem seien auch noch genannt: Adipinsäure, Sebacinsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellitsäure, Phthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrachlorphthalsäure, Oxalsäure, Mukonsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Ricinolsäure, 12-Hydroxystearinsäure, Zitronensäure, Milchsäure, Weinsäure, di- oder trimerisierte ungesättigte Fettsäuren, Dimethylolpropionsäure, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren ungesättigten Fettsäuren und gegebenenfalls Partialester dieser Verbindungen. Ebenso können auch Komplexester von Polycarbonsäuren oder Carbonsäuregemischen, die sowohl COOH- als auch OH-Gruppen besitzen, eingesetzt werden wie Ester von TMP [ $C_2H_5-C(CH_2OH)_3$ ], Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit, Glykol bzw. deren Alkoxylate mit Adipinsäure, Sebacinsäure, Zitronensäure, Weinsäure oder gepfropfte oder partiell veresterte Kohlenhydrate (Zucker, Stärke, Cellulose) und Ringöffnungsprodukte von Epoxiden mit Polycarbonsäuren.

Im Sinne der Erfindung werden unter dem Begriff „Carbonsäuren“ auch Hydroxycarbonsäuren sowie Polyhydroxycarbonsäuren zusammengefaßt.

Unter "Hydroxycarbonsäuren" sind Monohydroxymonocarbonsäuren, Monohydroxypolycarbonsäuren, Polyhydroxymonocarbonsäuren und Polyhydroxypolycarbonsäuren mit 2 bis 600, vorzugsweise mit 8 bis 400 und insbesondere mit 14 bis 120 C-Atomen zu verstehen, die 1 bis 9, vorzugsweise 2 bis 3, Hydroxylgruppen bzw. Carboxylgruppen an einem H-C-Rest, insbesondere an einem aliphatischen Rest enthalten.

Die Polyhydroxymonocarbonsäuren und die Polyhydroxypolycarbonsäuren werden zu den Polyhydroxyfettsäuren zusammengefaßt.

Erfindungsgemäß verwendbare Polyhydroxyfettsäuren können zweckmäßigerweise dadurch hergestellt werden, daß zunächst Ester ungesättigter Fettsäuren epoxidiert und dann die Epoxide unter Basen- oder Säurekatalyse mit einem Überschuß einer wasserstoffaktiven Verbindung, insbesondere i) einer hydroxylhaltigen Verbindung, z.B. einer Hydroxycarbonsäure, eines aliphatischen Polyols oder ii) mit

carboxylgruppenhaltigen Verbindungen, insbesondere mehrwertigen Carbonsäuren und/oder iii) Wasser unter Ringöffnung und ggf. Umesterung umgesetzt werden. Die Reaktionsmischung wird dann bei Temperaturen zwischen 20 °C und 60 °C mit Alkalihydroxiden versetzt und anschließend bei Temperaturen zwischen 80 °C und 110 °C zu den Polyhydroxyfettsäuren verseift. Werden die Hydroxycarbonsäuren, die aliphatischen Polyole und/oder Wasser bei der Epoxidringöffnung stöchiometrisch oder im Unterschuß eingesetzt, so kommt es auch zu Vernetzungsreaktionen, bei denen Polyhydroxypolyfettsäuren entstehen, die im Sinne der Erfindung auch unter den Begriff Polyhydroxyfettsäuren fallen.

Die vorzugsweise verwendeten Dihydroxyfettsäuren sowie ihre Herstellung werden in der **DE-OS 33 18 596** und der **EP 237 959** beschrieben, auf die ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die erfindungsgemäßen Polyhydroxyfettsäuren leiten sich bevorzugt von natürlich vorkommenden Fettsäuren ab. Sie weisen daher in der Regel eine gerade Anzahl an Kohlenstoffatomen in der Hauptkette auf und sind nicht verzweigt. Besonders geeignet sind solche mit einer Kettenlänge von 8 bis 100, insbesondere von 14 bis 22 C-Atomen. Für technische Verwendungen werden natürliche Fettsäuren meistens als technische Mischungen eingesetzt. Diese Mischungen enthalten vorzugsweise einen Teil an Ölsäure. Sie können darüber hinaus weitere gesättigte, einfach ungesättigte und mehrfach ungesättigte Fettsäuren enthalten. Auch bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Polyhydroxyfettsäuren bzw. Polyhydroxyalkoxyfettsäuren können prinzipiell Mischungen unterschiedlicher Kettenlänge eingesetzt werden, die auch noch gesättigte Anteile oder aber Polyhydroxyalkoxycarbonsäuren mit Doppelbindungen enthalten können. Geeignet sind hier also nicht nur die reinen Polyhydroxyfettsäuren, sondern auch Mischprodukte, erhalten aus tierischen Fetten oder pflanzlichen Ölen, die nach Aufbereitung (Esterspaltung, Reinigungsstufen) Gehalte an einfach ungesättigten Fettsäuren > 40 %, bevorzugt > 60 %, aufweisen. Beispiele hierfür sind käuflich erhältliche, natürliche Rohstoffe wie z.B. Rindertalg mit einer Kettenverteilung von 67 % Ölsäure, 2 % Stearinsäure, 1 % Heptadecansäure, 10 % gesättigte Säuren der Kettenlänge C12 bis C16, 12 % Linolsäure und 2 % gesättigte Säuren >C18 Kohlenstoffatomen oder z.B. das Öl der neuen Sonnenblume (NSb) mit einer Zusammensetzung von ca. 80 % Ölsäure, 5 % Stearinsäure, 8 % Linolsäure und ca. 7 % Palmitinsäure. Diese Produkte können nach Ringöffnung kurz destilliert werden, um die ungesättigten Fettsäureesteranteile zu reduzieren. Weiterführende Reinigungsschritte (z.B. länger anhaltende Destillation) sind ebenfalls möglich.

Bevorzugt leiten sich die erfindungsgemäßen Polyhydroxyfettsäuren von einfach ungesättigten Fettsäuren ab, z.B. von 4,5-Tetradecensäure, 9,10-Tetradecensäure, 9,10-Pentadecensäure, 9,10-Hexadecensäure, 9,10-Heptadecensäure, 6,7-Octadecensäure, 9,10-Octadecensäure, 11,12-Octadecensäure, 11,12-Eicosensäure, 11,12-Docosensäure, 13,14-Docosensäure, 15,16-Tetracosensäure und 9,10-Ximensäure. Davon bevorzugt ist die Ölsäure (9,10-Octadecensäure). Sowohl cis- als auch trans-Isomere von allen genannten Fettsäuren sind geeignet.

Geeignet sind auch Polyhydroxyfettsäuren, die sich von weniger häufig vorkommenden ungesättigten Fettsäuren herleiten, wie Decyl-12-ensäure, Stilingasäure, Dodecyl-9-ensäure, Rizinolsäure, Petroselinsäure, Vaccensäure, Eläostearinsäure, Punicinsäure, Licansäure, Parinarsäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, 5-Eicosensäure, 5-Docosensäure, Cetoleinsäure, 5,13-Docosadiensäure und/oder Selacholeinsäure.

Des weiteren sind geeignet Polyhydroxyfettsäuren, die aus Isomerisierungsprodukten natürlicher ungesättigter Fettsäuren hergestellt worden sind. Die so hergestellten Polyhydroxyfettsäuren unterscheiden sich nur durch die Lage der Hydroxy- bzw. der Hydroxyalkoxygruppen im Molekül. Sie liegen im allgemeinen als Gemische vor. Natürlich vorkommende Fettsäuren sind im Sinne natürlicher Rohstoffe bei der vorliegenden Erfindung als Ausgangskomponente zwar bevorzugt, was aber nicht heißt, daß nicht auch synthetisch hergestellte Carbonsäuren mit entsprechenden C-Zahlen geeignet sind.

Auch mehrfach ungesättigte Fettsäuren sind geeignet, z.B. Linolsäure, Linolensäure und Ricininsäure. Als konkretes Beispiel für eine aromatische Carbonsäure sei die Zimtsäure genannt und als Beispiel für eine Polycarbonsäure die Weinsäure und die Zitronensäure.

Der Hydroxyalkoxyrest der Polyhydroxyfettsäuren leitet sich von dem Polyol ab, das zur Ringöffnung des epoxydierten Fettsäurederivats verwendet worden ist. Bevorzugt werden Polyhydroxyfettsäuren, deren Hydroxyalkoxygruppe sich von vorzugsweise primären difunktionellen Alkoholen mit bis zu 24, insbesondere bis zu 12 C-Atomen ableitet. Geeignete Diole sind Propandiol, Butandiol, Pentandiol und Hexandiol, Dodecandiol, vorzugsweise 1,2-Ethandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Polypropylenglykol, Polybutadiendiol und/oder Polyethylenglykol mit einem Polymerisationsgrad von 2 bis 40. Des weiteren sind als Diol-Verbindungen Polypropylenglykol und/oder Polytetrahydrofurandiol sowie deren Mischpolymerisationsprodukte besonders geeignet. Dies gilt insbesondere dann, wenn diese Verbindungen jeweils einen Polymerisationsgrad von etwa 2 bis 20 Einheiten aufweisen. Zur Ringöffnung können aber auch Triole oder noch höherwertige Alkohole eingesetzt werden, z.B. Glycerin und

Trimethylolpropan sowie deren Addukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid mit Molekulargewichten bis zu 1 500. Es werden dann Polyhydroxyfettsäuren erhalten mit mehr als 2 Hydroxylgruppen pro Molekül.

Zur Ringöffnung kann anstelle eines Polyols als hydroxylgruppenhaltige Verbindung auch eine Hydroxycarbonsäure eingesetzt werden, z.B. Zitronensäure, Rizinolsäure, 12-Hydroxystearinsäure, Milchsäure. Es entstehen dann Ester-Gruppen anstelle von Ether-Gruppen. Des weiteren können auch Amine, Hydroxylgruppen-tragende Amine bzw. Amincarbonsäuren zur Ringöffnung eingesetzt werden.

Bevorzugt werden jedoch Dihydroxyfettsäuren, insbesondere aus Diolen. Sie sind bei Raumtemperatur flüssig und lassen sich leicht mit den übrigen Reaktionsteilnehmern mischen. Unter Dihydroxyfettsäuren werden im Sinne der Erfindung sowohl die Ringöffnungsprodukte epoxidierter ungesättigter Fettsäuren mit Wasser als auch die entsprechenden Ringöffnungsprodukte mit Diolen und deren Vernetzungsprodukten mit weiteren Epoxidmolekülen verstanden. Die Ringöffnungsprodukte mit Diolen können etwas genauer auch als Dihydroxyalkoxyfettsäuren bezeichnet werden. Dabei sind vorzugsweise die Hydroxygruppen bzw. die Hydroxyalkoxygruppe durch mindestens 1, vorzugsweise mindestens 3, insbesondere mindestens 6, CH<sub>2</sub>-Einheiten von der Carboxygruppe getrennt.

Bevorzugte Dihydroxyfettsäuren sind:

9,10-Dihydroxypalmitinsäure, 9,10-Dihydroxystearinsäure und 13,14-Dihydroxybehensäure sowie deren 10,9- bzw. 14,13-Isomere.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyhydroxyfettsäuren können epoxydierte Carbonsäureester, z.B. epoxydierte Fettsäuremethyl-, -ethyl-, -propyl- oder -glycerinester mit Wasser und/oder den Polyolen, von denen sich die Hydroxyalkoxygruppe ableiten soll, unter Ringöffnungs- und gewünschtenfalls Umesterungsbedingungen umgesetzt werden. Dazu können bekannte Verfahren herangezogen werden. Es ist bevorzugt, das zur Umsetzung vorgesehene Polyol und/oder Wasser bzw. die Hydroxycarbonsäure zusammen mit einem basischen oder sauren Katalysator - etwa einer starken Mineralsäure - vorzulegen und bei einer Reaktionstemperatur zwischen 80 °C und 120 °C oder basisch bei 200 °C das epoxydierte Fettsäurederivat kontinuierlich oder portionsweise zuzugeben. Das Fortschreiten der Reaktion kann durch Titration des Restepoxidgehalts oder mittels spektroskopischer Methoden überwacht werden. Wenn die Epoxidgruppen umgesetzt sind, wird der Katalysator durch Neutralisation zerstört. Die so entstandenen Polyhydroxyfettsäureester können gegebenenfalls destillativ von überschüssigem Reaktionspartner befreit werden.

In einer zweiten Stufe wird dann üblicherweise die Verseifung der Polyhydroxyfettsäureester zu den Polyhydroxyfettsäuren durchgeführt. Die Verseifung wird vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 40 °C und 120 °C in Gegenwart von Wasser unter basischer Katalyse durchgeführt. Geeignete Basen sind die Hydroxide der Alkali-und/oder Erdalkalimetalle sowie tertiäre Amine. Die Polyhydroxyfettsäuren fallen nach dieser Reaktionsstufe als Salze (Seifen) an und können durch Versetzen mit starken Säuren, z.B. Salzsäure oder Schwefelsäure gewonnen werden. Dabei ist es möglich, die Reaktionsprodukte durch einfaches oder gewünschtenfalls mehrfaches Waschen mit Wasser zu reinigen. Prinzipiell ist auch eine Druckspaltung der Ester, insbesondere der Triglyceride mit Wasser in Abwesenheit von Katalysatoren möglich.

### Alkohole

Unter "Alkoholen" als Substanzen b) der Komponente (II) sind Hydroxyl-Derivate von aliphatischen und alicyclischen gesättigten, ungesättigten und/oder verzweigten Kohlenwasserstoffen zu verstehen. Es kommen sowohl 1- als 2- oder höherwertige Alkohole in Frage. Hierzu gehören neben einwertigen Alkoholen auch die aus der Polyurethan-Chemie an sich bekannten niedermolekularen Kettenverlängerungsmittel bzw. Vernetzer mit Hydroxylgruppen. Konkrete Beispiele aus dem niedermolekularen Bereich sind Pentanol, 2-Ethylhexanol, 2-Octanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Trimethylenglykol, Tetramethylenglykol, Butylenglykol-2,3, Hexamethylendiol, Octamethylendiol, Neopentylglykol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-Propandiol, Hexantriol-(1,2,6), Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Sorbit, Formit, Methylglycosid, Butylenglykol, die reduzierten Dimer- und Trimer-Fettsäuren sowie höhere Polyethylen-, Polypropylen- und Polybutylenglykole.

Ebenfalls unter dem Begriff „Alkohole“ im Sinne der vorliegenden Erfindung sind in der Polyurethanchemie an sich bekannte organische Polyhydroxyl-Verbindungen (Polyole) zu verstehen. In Betracht kommen insbesondere die an sich bekannten Polyhydroxy-Polyether des Molekulargewichtsbereichs von 60 bis 10 000, vorzugsweise 70 bis 6 000 mit 2 bis 10 Hydroxylgruppen pro Molekül. Derartige Polyhydroxy-Polyether werden in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung von geeigneten Startermolekülen erhalten, z.B. von Wasser, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Sorbit, Rohrzucker, Aminoalkohole wie Ethanolamin oder Diethanolamin oder aliphatischen Aminen wie n-Hexylamin oder 1,6-Diaminohexan bzw. beliebige Gemische derartiger Startermoleküle. Geeignete Alkoxylierungsmittel sind insbesondere Propylenoxid und gegebenenfalls Ethylenoxid.

Ebenso kommen für die Schaumstoff-Herstellung die üblichen Polyester-Polyole des Molekulargewichtsbereichs von 400 bis 10 000 in Frage, wenn sie 2 bis 6 Hydroxylgruppen enthalten. Geeignete Polyester-Polyole sind die an sich bekannten Umsetzungsprodukte von

überschüssigen Mengen an mehrwertigen Alkoholen der als Startermoleküle bereits beispielhaft genannten Art mit mehrbasischen Säuren wie beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Dimer- und Trimerfettsäure oder beliebigen Gemischen derartiger Säuren. Ferner kommen auch Polycarbonat-Polyole in Frage.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Polyether- und Polyesterpolyolen mit einer OH-Zahl größer 200, insbesondere größer 250 und einer Funktionalität zwischen 2,5 und 4,5. Besonders geeignet hierfür sind Mischungen von Polyhydroxyverbindungen mit niedrigem und höherem Molekulargewicht.

Verwendet werden können auch i) Partialester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit Polyhydroxyverbindungen sowie deren eth- oder propoxylierte Derivate, ii) gesättigte und ungesättigte Fettalkohole, iii) Stärke, Zucker und Cellulose sowie deren Derivate, iv) Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Triglyceriden oder Fettsäureestern mit Alkoholen, Carbonsäuren, Aminen und Wasser sowie entsprechende alkoxylierte Derivate und v) Ricinusöl oder Ricinusölderivate.

Anstelle von Alkoholen können auch mehrwertige primäre oder sekundäre Amine als Kettenbausteine eingesetzt werden, ebenso auch Aminocarbonsäuren und niedermolekulare Eiweißverbindungen. Konkret seien genannt: Polyoxyethylen-, Polyoxypropylen- und Polyoxybutylen-diamin mit Molekulargewichten bis zu 5 000 bzw. Glycin, Alanin, Valin, Leucin, Cystein, Cystin, Asparginsäure, Glutaminsäure, Tyrosin, Tryptophon,  $\epsilon$ -Amino-capronsäure, 11-Amino-undecansäure, 4-Aminobuttersäure, Mono- und -Di-amino-naphthoesäure.

Bevorzugt werden Carbonsäuren mit mindestens 2 C-Atomen, insbesondere mit 5 bis 400 C-Atomen. Besonders bevorzugt werden Dicarbonsäuregemische mit Polyetherdiolen und/oder Polyethertriolen, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung SOVERMOL® (Henkel KGaA) erhältlich sind. Diese sogenannten Carboxypolyole weisen in der Regel eine Hydroxylzahl (OH-Zahl) von 200-400, insbesondere von 250-350 und eine Säurezahl (SZ-Zahl) von 100-200, insbesondere von 100-150 auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Komponente (I) und/oder Komponente (II) als weitere Bestandteile Katalysatoren und/oder Schaumstabilisatoren und/oder flüssige Brandschutzmittel und/oder Siliziumdioxide.

#### Siliziumdioxide

Als weitere Bestandteile der Komponenten (I) und/oder (II) können Siliziumdioxide, deren mittlere Teilchengröße kleiner als 100 nm, beispielsweise hochdisperse Kieselsäuren eingesetzt werden. Hierbei können insbesondere pyrogene Kieselsäuren eingesetzt werden, unter dieser Bezeichnung



werden hochdisperse Kieselsäuren zusammengefaßt, die durch Flammenhydrolyse hergestellt werden. Diese liegen in der Regel als Agglomerate in einer Größe von 1-50 µm vor. Des weiteren ist der Einsatz von sogenannten Fällungskieselsäuren bevorzugt, insbesondere sind hier feinteilige Kieselsäuren bevorzugt, deren Primäreteilchengröße 5 – 100 nm beträgt. Die Einsatzkonzentrationen des Siliziumdioxids liegt in der Regel zwischen 0,5 und 5,0 Gew.-%, insbesondere zwischen 1,0 und 4,0 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der jeweiligen Komponente (I) bzw. (II).

### Katalysatoren

Als Katalysatoren zur Beschleunigung der NCO-COOH-Reaktion können Stoffe eingesetzt werden, die durch ihre Fähigkeit, positive Ladungen zu stabilisieren, eine hohe Nucleophilie besitzen. Diese Eigenschaft ist bereits bei aliphatischen tertiären Aminen in beachtlichem Ausmaß vorhanden, insbesondere bei cyclischer Struktur. Unter den tertiären Aminen sind auch solche geeignet, die zusätzlich noch gegenüber den Isocyanaten reaktive Gruppen tragen, insbesondere Hydroxyl-und/oder Amino-Gruppen. Konkret genannt seien:

Dimethylmonoethanolamin, Diethylmonoethanolamin, Methylethylmonoethanolamin, Triethanolamin, Trimethanolamin, Tripropanolamin, Tributanolamin, Trihexanolamin, Tripentanolamin, Tricyclohexanolamin, Diethanolmethylamin, Diethanoethylamin, Diethanolpropylamin, Diethanolbutylamin, Diethanolpentylamin, Diethanolhexylamin, Diethanolcyclohexylamin, Diethanolphenylamin sowie deren Ethoxylierungs- und Propoxylierungs-Produkte, Diaza-bicyclo-octan (Dabco), Triethylamin, Dimethylbenzylamin (Desmorapid DB, BAYER), Bis-(dimethylaminoethyl)ether, Tetramethylguanidin, Bis-dimethylaminomethyl-phenol, 2,2'-Dimorpholinodiethylether, 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol, 2-Dimethylaminoethyl-3-dimethylaminopropylether, Bis-(2-dimethylaminoethyl)ether, N,N-Dimethylpiperazin, N-(2-hydroxyethoxyethyl)-2-azanorborane, Texacat DP-914 (Texaco Chemical), N,N,N,N-Tetramethylbutan-1,3-diamin, N,N,N,N-Tetramethylpropan-1,3-diamin, N,N,N,N-Tetramethylhexan-1,6-diamin.

Vorzugsweise werden jedoch Heteroaromaten eingesetzt, insbesondere wenn sie mindestens ein Stickstoffatom im Ring und weitere Heteroatome oder funktionelle Gruppen, die einen positiven induktiven oder/und positiven mesomeren Effekt ausüben (H.R. Christen, Grundlagen der org. Chemie, 4. Aufl. 1977, S. 378 ff) enthalten. So üben z.B. Alkylgruppen einen schwachen positiven induktiven (+ I) Effekt aus. Aminogruppen können durch das freie Elektronenpaar einen starken positiven mesomeren (+ M) Effekt hervorrufen. Bevorzugte Katalysatoren sind also heteroaromatische Amine, die Substituenten mit + I- und/oder + M-Effekten, insbesondere weitere Heteroatome tragen, und daher

positive Ladungen besonders gut stabilisieren können. Zu nennen sind: Derivate von Pyrrol, Indolizin, Indol, Isoindol, Benzotriazol, Carbazol, Pyrazol, Imidazol, Oxazol, Isooxazol, Isothiazol, Triazol, Tetrazol, Thiazole, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Pyridazine, Pyrimidine, Pyrazin, Triazine und Verbindungen, die entsprechende Strukturelemente enthalten.

Die Katalysatoren können auch in oligomerisierter oder polymerisierter Form vorliegen, z.B. als N-methyliertes Polyethylenimin.

Besonders geeignet sind 1-Methylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, 1-Allylimidazol, 1-Phenylimidazol, 1,2,4,5-Tetramethylimidazol, 1(3-Aminopropyl)imidazol, Pyrimidazol, 4-Dimethylamino-pyridin, 4-Pyrrolidinopyridin, 4-Morpholino-pyridin, 4-Methylpyridin und N-Dodecyl-2-Methyl-imidazol.

Bevorzugte Katalysatoren sind Amino-substituierte Pyridine und/oder N-substituierte Imidazole.

Neben den tertiären Aminen können noch weitere Katalysatoren zugesetzt werden, vor allem metallorganische Verbindungen wie Zinn(II)salze von Carbonsäuren, starke Basen wie Alkali-Hydroxide, -Alkoholate und -Phenolate, z.B. Di-n-octyl-Zinn-mercaptid, Dibutylzinn-maleat, -diacetat, -dilaurat, -dichlorid, -bisdodecyl-mercaptid, Zinn-II-acetat, -ethylhexoat und -diethylhexoat oder Blei-phenyl-ethyl-dithiocarbaminat. Die metallorganischen Katalysatoren können auch alleine eingesetzt werden, wenn bestimmte Carbonsäuren verwendet werden, nämlich Hydroxy- und Amino-Carbonsäuren. Als Trimerisierungs-Katalysator sei DABCO, TMR-2 usw. der Fa. Air Products genannt, wobei es sich um in Ethylglykol gelöste quaternäre Ammoniumsalze handelt.

### Einsatzverhältnisse

Die obengenannten Ausgangsstoffe und Katalysatoren werden in folgenden Mengenverhältnissen eingesetzt: Auf ein Äquivalent Isocyanat kommen 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2 Äquivalente einer Mischung aus Carbonsäure und Alkohol und 0,0001 bis 0,5, vorzugsweise 0,001 bis 0,1 Äquivalente Amin, wobei das Verhältnis Alkohol : Säure 20 : 1 bis 1 : 20 betragen kann. Im Falle des Einsatzes von Katalysatoren, die selbst noch gegenüber den Isocyanaten reaktive Gruppen, insbesondere OH- und NH-Gruppen tragen, können diese Katalysatoren in wesentlichen höherer Konzentration eingesetzt werden, da sie selbst zum Molekulargewichtsaufbau beitragen. In diesem Fall sind von 0,001 bis 2,0 Äquivalente Amin möglich.

Für den Fall, daß kein Alkohol oder mehrwertiges Amin an der Reaktion beteiligt ist, also die Isocyanate mit den Carbonsäuren umgesetzt werden, gilt die Regel: Auf ein Äquivalent Isocyanat kommen 0,1 bis 4, vorzugsweise 0,8 bis 1,4 Äquivalente Carbonsäure und 0,0001 bis 0,5, vorzugsweise 0,001 bis 0,1 Äquivalente tertiäres Amin.

Die stöchiometrische Zusammensetzung und die Auswahl der Reaktanten beeinflusst auch die Vernetzungsdichte.

Für den Fall, daß die mehrwertigen Isocyanate überwiegend mit Hydroxycarbonsäuren umgesetzt werden, sollen die Amine vorzugsweise in einer Konzentration von 0,05 bis 15, insbesondere von 0,5 bis 10 Gew.-% eingesetzt werden, bezogen auf die Summe von Hydroxycarbonsäure und Isocyanat.

### Schaumstabilisatoren

Als Schaumstabilisatoren werden beispielsweise Siloxan-Oxyalkylen-Copolymere eingesetzt. Als Mittel zur Regulierung der Offenzzelligkeit und Geschlossenzzelligkeit der Schaumstoffe werden in der Regel Stoffe verwendet, wie sie beispielsweise im Kunststoff-Handbuch, Band 7, Polyurethane, Carl Hanser Verlag, München, 3. Auflage, 1993, Seiten 104-127 beschrieben sind und auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Des weiteren können auch silikonfreie Stabilisatoren verwendet werden z.B. LK-221 (OHZ: 40,5), LK-332 (OHZ: 35) und LK-443 (OHZ: 44) der Fa. Air Products.

Die Einsatzkonzentration der Schaumstabilisatoren beträgt 0,1 – 5,0 Gew. %, bezogen auf die Summe von Isocyanat und Isocyanat-reaktiven Verbindungen (Polyole + Carboxypolyole ).

### Flüssige Brandschutzmittel

Die Komponenten (I) und/oder (II) können weiterhin bei Raumtemperatur flüssige Brandschutzmittel enthalten. Hierunter sind insbesondere Brom-, Chlor-, und Phosphorhaltige Brandschutzmittel zu verstehen, wie sie beispielsweise in der Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz Gefährliche Arbeitsstoffe – GA 24", H.M. Bersternann: Ersatzstoffe für Antimontrioxid, 1996, Tabelle 8.4 genannt sind, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Insbesondere sind hier zu nennen Tris-(1,3-Dichlorpropyl)-Phosphat, Dibromneopnethylglykol, Diethyl-N,N-bis-(2-Hydroxyethyl)-Aminomethylphosphonat, Tri-Monochlorisopropylphosphat sowie Tri-(2,3-Dichlorpropyl)-Phosphat, Tris (2-Chlor-Isopropyl)phosphat. Flüssige Brandschutzmittel können in Mengen von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Komponente (I) bzw. (II) eingesetzt werden.

### Komponenten (I) und (II)

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Bestandteile der Komponente (I) und (II) so zu wählen, daß eine Viskosität zwischen 500 und 50.000 mPas bei 25 °C, vorzugsweise zwischen 2000 und 20.000 mPas erreicht wird, gemessen nach DIN-

**Bitte Meßmethode angeben, was ist mit der Viskosität der Komponente (II) ???**

In einer typischen Ausführungsform enthält Komponente (I)  
70 bis 100 Gew.-% multifunktionelle Isocyanate  
0 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 – 20 Gew.-% Hilfsstoffe.

Die Angabe der Gew.% erfolgt in Bezug auf das Gesamtgewicht der Komponente (I).  
Maßgeblich für die Auswahl der Hilfsstoffe ist, daß sie nicht mit den multifunktionalen Isocyanaten abreagieren, also einen inerten Bestandteil darstellen. Die Hilfsstoffe können insbesondere ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus Katalysatoren, Schaumstabilisatoren, flüssigen Brandschutzmitteln und Siliziumdioxid. In einer bevorzugten Ausführungsform können als Hilfsstoffe Stoffe eingesetzt werden, die geeignet sind die Dichte der Komponente (I) einzustellen. Hierbei sind insbesondere auch mikroporenbildende, hochtemperaturbeständige Füllstoffe, wie sie als Komponente c-2 beschrieben sind, geeignet. Der Zusatz von mikroporenbildenden, hochtemperaturbeständigen Füllstoffen als Hilfsstoffe zu Komponente (I) hat keinen Einfluß auf die Menge dieser Stoffe, wie sie in der Füllstoffmischung der Komponente (II) eingesetzt wird. Zur Dichteregulation weiterhin geeignet ist beispielsweise Bariumsulfat.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Komponente (II) als weitere Bestandteile Wasser.

#### Wasser

Zur Unterstützung der Schaumbildung können der Komponente (II) kleine Mengen von Wasser hinzu gegeben werden, der Zusatz liegt in der Regel zwischen 0,2 und 2,0 % liegen, und kann abhängig von der erforderlichen Dichte der expandierten feuerhemmenden Schaumstoffe gewählt werden. Bevorzugt sind Mengen von 0,5 – 1,5 Gew.-% bezogen auf die Summe der Stoffe der Komponente (II).

#### Füllstoffmischungen

##### Anorganische, hochtemperaturbeständige Füllstoffe (c-1)

Als anorganische, hochtemperaturbeständige Füllstoffe (c-1) eignen sich mineralische Stoffe wie beispielsweise Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Ton, Aluminiumoxid, Aluminiumsilikat und Magnesiumoxid. Bevorzugt sind natürliche Aluminiumsilikate wie Kaolin, Glimmer, Feldspat und Mischungen hieraus. Diese Füllstoffe werden in der Regel in feingemahlener Form eingesetzt, wobei eine mittlere Korngröße von 1 bis 20 µm besonders bevorzugt ist. Übliche Einsatzmengen sind 20 bis 90 Gew.-% bezogen auf die Gesamtfüllstoffmenge, besonders bevorzugt ist der Einsatz von 40 bis 80 Gew.-%.

##### Mikroporenbildende, hochtemperaturbeständige Füllstoffe (c-2)

Die mikroporenbildenden, hochtemperaturbeständigen Füllstoffe werden zugesetzt, um neben den beim Aufschäumen des Schaumstoffs gebildeten Poren auch thermostabile Poren im Produkt zu

erzeugen. Dies ist von besonderer Wichtigkeit, da die beim Aufschäumen des Schaumstoffs gebildeten Poren organische, thermisch zersetzbare Zellwände besitzen, welche bei Temperaturen oberhalb des Zersetzungspunktes des Schaumstoffs ( $> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) zerstört werden. Die zugesetzten, hochtemperaturbeständigen Füllstoffe hingegen zeichnen sich dadurch aus, daß sie Poren bilden, die auch bei Temperaturen oberhalb dieser Zersetzungstemperatur stabil sind. Sie erhalten somit die thermische Isolierfähigkeit der Formteile über weite Temperaturbereiche bis zu ca.  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Geeignete Füllstoffe sind beispielsweise expandierter Perlit und Vermiculit, geblähter Ton, Aluminiumsilikat-, Glas- und/oder Flugaschekugeln, Porenbeton sowie expandiertes Wasserglas. Die mikroporenbildenden, hochtemperaturbeständigen Füllstoffe können als Einzelsubstanzen eingesetzt werden, bevorzugt ist jedoch der Einsatz in Abmischungen. Besonders bevorzugt sind mikroporenbildende Füllstoffe, deren Oberfläche durch geeignete Polymere oder Monomere derart deaktiviert wurden, daß keine Alkalinität der Oberfläche mehr gegeben ist, wodurch die so modifizierten Füllstoffe besonders im Gemisch mit aromatischen mehrfunktionellen Isocyanaten Mischungen von hoher Lagerstabilität ergeben. Üblicherweise werden diese Füllstoffe in einer Körnung von  $0,0001$  bis  $10\text{ mm}$ , bevorzugt  $0,0001$  bis  $2\text{ mm}$ , insbesondere  $0,001$  bis  $1,0$  und besonders  $0,002$  bis  $0,5\text{ mm}$  eingesetzt. Bevorzugte Einsatzmengen der mikroporenbildenden, hochtemperaturbeständigen Füllstoffe sind  $2$  bis  $40\text{ Gew.-%}$ , insbesondere  $2,5$  bis  $30\text{ Gew.-%}$ , bezogen auf die Gesamtfüllstoffmenge.

### Thermisch aktivierbare Quellmittel (c-3)

Als thermisch aktivierbare Quellmittel werden Substanzen oder Mischungen eingesetzt, die ihr Volumen im Temperaturbereich von 100 bis 1000 °C, insbesondere bei 200 bis 900 °C, um das 2- bis 100fache, insbesondere das 10- bis 50fache, ausdehnen. Durch diese Ausdehnung wird der Volumenverlust, der bei der Zerstörung des Bindemittels bei dessen Zersetzungstemperatur eintritt, ausgeglichen. Die thermisch aktivierbaren Quellmittel tragen somit wesentlich zur Integrität der Formteile bei hohen Temperaturen bei. Solche Quellmittel sind beispielsweise nativer Vermiculit und nativer Perlit, Blähgraphit, Natrium- oder Kaliumwasserglas. Des weiteren können als thermisch aktivierbare Quellmittel Mischungen aus Substanzen eingesetzt werden, die Phosphorsäure und/oder Oligophosphorsäure und/oder Polyphosphorsäure freizusetzen vermögen, aus kohlenstoffhaltigen Substanzen mit veresterbaren Hydroxylgruppen und Substanzen und Mischungen bestehen, die bei erhöhter Temperatur ein nichtbrennbares Gas freizusetzen vermögen. Die letztgenannten Mischungen können auch in mikroverkapselter Form eingesetzt werden. Bevorzugt werden Quellmittelmischungen eingesetzt, deren Quellwirkung bei verschiedenen Temperaturen auftritt. Dies ist beispielsweise bei einer Mischung aus nativem Vermiculit und nativem Perlit der Fall: während der native Vermiculit sich bereits bei Temperaturen von 250 bis 300 °C ausdehnt, tritt diese Wirkung bei nativem Perlit erst bei 900 bis 1000 °C auf. Die Quellmittel werden üblicherweise in einer Körnung von 0,0001 bis 8 mm eingesetzt, bevorzugt ist eine Körnung von 0,0001 bis 3 mm. Bevorzugte Einsatzmengen der thermisch aktivierbaren Quellmittel sind 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtfüllstoffmenge.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Füllstoffmischung (c) als weitere Bestandteile Klebstoffe und/oder Mahlhilfsmittel und/oder Antibackmittel.

### Klebstoffe

Der eingesetzte Klebstoffe verklebt sowohl die anorganischen, temperaturbeständigen Füllstoffe als auch die mikroporenbildenden, hochtemperaturbeständigen Füllstoffe und das Expandat der thermisch aktivierbaren Quellmittel in den Temperaturbereichen, in denen der Schaumstoff diese Funktion nicht mehr erfüllt. Geeignete Klebstoffe sind hierbei anorganische Klebstoffe, insbesondere hochtemperaturbeständige anorganische Klebstoffe. Für den relevanten Temperaturbereich (oberhalb der Zersetzungstemperatur des Schaumstoffs) geeignete Klebstoffe sind zum Beispiel Phosphate, Borate und Mischungen hieraus. Bei den Phosphaten eignen sich sowohl Monophosphate als auch Oligo- und Polyphosphate, insbesondere Melaminphosphat, Melamindiphosphat, Guanidinphosphat, Monoammoniumphosphat, Diammoniumphosphat, Kaliumtriphosphat, Natriumhexametaphosphat und Ammoniumpolyphosphat. Bei den Boraten sind neben den Boraten der Alkali- und Erdalkalimetalle Borate des Zinks bevorzugt. Bevorzugt ist der Einsatz von Mischungen dieser Klebstoffe, die ihre Wirkung über einen breiten Temperaturbereich entfalten. Der Klebstoff wird üblicherweise in feingemahlener Form eingesetzt, wobei eine Körnung von 0,1 bis 1000 µm, insbesondere 1 bis 100

µm bevorzugt ist. Bevorzugte Einsatzmengen der Klebstoffe sind 0,1 bis 35 Gew.-%, insbesondere 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtfüllstoffmenge.

#### Mahlhilfsmittel und/oder Antibackmittel

Für eine problemlose Herstellung, Lagerung und Dosierung der eingesetzten Füllstoffe können Mahlhilfsmittel und/oder Antibackmittel eingesetzt werden. Hierzu können beispielsweise Apatite und/oder Stearate, insbesondere Calcium- und Aluminiumstearaten, eingesetzt werden. Vorteilhaft bei dem Einsatz von Stearaten ist die Tatsache, daß sie bei niedrigen Temperaturen Klebewirkung entfalten. Die Mahlhilfsmittel und/oder Antibackmittel werden in der Regel in feingemahlener Form den Mischungen während des Mahlprozesses und/oder während des Mischprozesses zugesetzt. In der Regel werden sie in einer Körnung von 0,1 bis 200 µm, vorzugsweise 1,0 bis 50 µm eingesetzt. Bevorzugte Einsatzmengen der Mahlhilfsmittel und/oder Antibackmittel sind 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtfüllstoffmenge.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Füllstoff eine Feststoffmischung eingesetzt, bestehend aus

20 bis 90	Gew.-% anorganischen, hochtemperaturbeständigen Füllstoffen
1 bis 30	Gew.-% thermisch aktivierbaren Quellmitteln
0,1 bis 35	Gew.-% Klebstoffen
2 bis 40	Gew.-% mikroporenbildenden, hochtemperaturbeständigen Füllstoffen
0,01 bis 10	Gew.-% Mahlhilfsmitteln und/oder Antibackmitteln

mit der Maßgabe, daß sich die Angaben zu 100 Gew.-% ergänzen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Füllstoff eine Feststoffmischung eingesetzt, bestehend aus

40 bis 80	Gew.-% anorganischen, hochtemperaturbeständigen Füllstoffen
2 bis 20	Gew.-% thermisch aktivierbaren Quellmitteln
1 bis 25	Gew.-% Klebstoffen
2,5 bis 30	Gew.-% mikroporenbildenden, hochtemperaturbeständigen Füllstoffen
0,1 bis 5	Gew.-% Mahlhilfsmitteln und/oder Antibackmitteln

mit der Maßgabe, daß sich die Angaben zu 100 Gew.-% ergänzen.

Die Füllstoffmischungen werden der Komponente (II) üblicherweise in Mengen von 5 bis 35 Gew.-% - bezogen auf die Gesamtmenge der Komponente (II), insbesondere in Mengen von 15 bis 25 Gew.-% zugesetzt.

#### **Typische Zusammensetzung (II)**

20 - 50 Gew.-% Carbonsäuren

0 - 20 Gew.-% Polyole

5 bis 35 Gew.-% Füllstoffmischungen, insbesondere 15 - 25 Gew.-%

0-30 Gew.-% Hilfsstoffe

wobei die Hilfsstoffe insbesondere ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Katalysatoren, Schaumstabilisatoren, flüssigen Brandschutzmitteln und Siliziumdioxid. Die Angabe der Gew.-% erfolgt in Bezug auf das Gesamtgewicht der Komponente (II).

Außerdem können den Komponenten (I) und/oder (II) noch übliche Additive wie Pigmente, Weichmacher, Zellregler, Alterungsschutzmittel, Bitterstoffe und Fungizide zugesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Füllstoff enthaltenden Schaumstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten (I) und (II) getrennt vorlegt und den Schaumstoff durch Mischen von (I) und (II) herstellt. Üblicherweise werden die Komponente (I) und (II) in einem Volumenverhältnis von 1:2 bis 2:1, vorzugsweise im Verhältnis 1:1 eingesetzt. Die vorliegende Erfindung schließt die Erkenntnis ein, daß die Schaumstoffe bei einer Temperatur von 0 - 40 °C, insbesondere 5 - 30 °C hergestellt werden können. Hierbei ist insbesondere eine Erwärmung der Komponenten (I) und (II) vor dem Mischen nicht oder nur in geringem Maße erforderlich. Die vorliegende Erfindung schließt die Erkenntnis mit ein, daß eine Herstellung bei Raumtemperatur insbesondere in Anwesenheit von Katalysatoren gelingt. In einer bevorzugten Ausführungsform liegen die Komponenten (I) und (II) in einem Kartuschensystem vor.

Zur Herstellung der Komponenten (I) und (II) werden zunächst die flüssigen Inhaltsstoffe unter einem langsam laufenden Rührwerk, Umdrehungszahl max. 1000 Upm gemischt. In die homogene flüssige Phase werden anschließend die Füllstoffe eingemischt, wobei insbesondere die Rührgeschwindigkeit Beim Einarbeiten der Mikrohohlkugeln in die Komponente (I) oder (II) so gewählt werden muß, daß die Hohlkugeln nicht in nennenswertem Umfang zerstört werden. Nach dem Einmischen der Füllstoffe wird das feinteilige Siliziumdioxid eingemischt, wodurch die Komponente (I) und/oder (II) auf die gewünschte Viskosität eingestellt wird.

#### Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Schaumstoffe eignen sich aufgrund ihres hohen Feuerwiderstandes insbesondere zur Herstellung von Brandschutzschäumen. Darüber hinaus zeigen sie gute Isolierungseigenschaften, so daß sie als Dämm- und Isolierstoffe eingesetzt werden können.



## Beispiele

### Beispiel 1

Ein Gemisch aus 1 Volumenteil der Komponente (I) und einem Volumenteil der Komponente (II) wird in eine koaxiale Kartusche gefüllt und mittels einer Kartuschenpistole über eine statischen Mischer in eine Mauerwerksöffnung enthaltend eine Rohrdurchführung eingespritzt. Der Schaumstoff hat eine Rohdichte von ca. 55,0 g/l.

#### Komponente (I)

Substanz	Handelsname	Menge [Gew.-%]
Polymer-MDI auf Basis von Diphenylmethandiisocyanate (MDI) mit F= 2,7, Viskosität = 200 mPas *	Desmodur 44V20	87,5
Siliziumdioxid, durch Flammenhydrolyse hergestellt	Aerosil	4,0
Aluminiumsilikathohlkugeln		8,5

\* Viskosität gemessen bei 25 °C nach DIN-53211

#### Komponente (II)

Substanz	Handelsname	Menge [Gew.-%]
Bernsteinsäure-Glutarinsäure-Adipinsäure-Polyethertriol-sek.-Glycerin-PO-Addukt-Polyester	Sovernol 1010	32,5
Dimethylolpropionsäure (Carboxypolyol )		0,5
Polyetherpolyol	Voranol RA-800	6,0
Polyethertriol	Voranol CP-6055	6,0
Wasser		1,2
Schaumstabilisator	Tegostab	1,6
Katalysator Dibutylzinndilaurat (DBTL)		4,4
Katalysator 2,2'-Dimorpholinodiethylether (DMDEE)		
Katalysator 1-Methylimidazol (NMI)		
Tris(2-Chlorisopropyl)phosphat	TCCP	20,8
Pyrogene Kieselsäure	Aerosil	6,0
Füllstoffmischung nach Tabelle 1-1		22,0
Weitere Additive ( z.B. Zellöffner)		0,5

Tab. 1: Füllstoffmischung zu Beispiel 1

Funktion	Komponente	Gew.-% <sup>1</sup>	Mittlere Körnung [µm]
Anorganischer, hochtemperaturbeständiger Füllstoff	Kaolin	75,4	3
Thermisch aktivierbares Quellmittel	Nativer Vermiculit	9,8	0,001-3000
Klebstoff	Melaminphosphat	2,4	20
	Zinkborat	2,4	5
Mikroporenbildender, hochtemperaturbeständiger Füllstoff	Glashohlkugeln	9,8	0,001-100
Mahlhilfsmittel und/oder Antibackmittel	Calciumstearat	0,2	10

<sup>1</sup>Mengenangaben in Gew.-% bezogen auf Gesamtfüllstoffmenge

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, dabei wurde eine Füllstoffmischung gemäß Tabelle 2 eingesetzt.

Tab. 2: Füllstoffmischung zu Beispiel 2

Funktion	Komponente	Gew.-% <sup>1</sup>	mittlere Körnung [µm]
anorganischer, hochtemperaturbeständiger Füllstoff	Kaolin	40	3
	Glimmer	30	0-50
thermisch aktivierbares Quellmittel	Blähgraphit	8,8	0-2000
	Nativer Vermiculit	1,5	0-3000
	Nativer Perlit	1,5	0-3000
Klebstoff	Melaminphosphat	3,0	0-100
	Ammoniumpolyphosphat	3,0	0-100
mikroporenbildender, hochtemperaturbeständiger Füllstoff	Expandierter Perlit	6,0	0-3000
	Expandierter Vermiculit	3,0	0-4000
	Flugaschehohlkugeln	3,0	0-1000
Mahlhilfsmittel und/oder Antibackmittel	Calciumstearat	0,2	0-50

<sup>1</sup>Mengenangaben in Gew.-% bezogen auf Gesamtfüllstoffmenge

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt, dabei wurde eine Füllstoffmischung gemäß Tabelle 3 eingesetzt.

Tab. 3: Füllstoffmischung zu Beispielen

Funktion	Komponente	Gew.-% <sup>1</sup>	Mittlere Körnung [ $\mu\text{m}$ ]
anorganischer, hoch- temperaturbeständiger Füllstoff	Kaolin	75,4	3
thermisch aktivierbares Quellmittel	Blähgraphit	9,7	0,001-2000
Klebstoff	Ammoniumpolyphosphat	5,0	0,001-100
mikroporenbildender, hochtemperaturbeständiger Füllstoff	Aluminiumsilikathohlkugeln	9,4	0,001- 2000
Mahlhilfsmittel und/oder Antibackmittel	Calciumstearat	0,5	0,001-50

<sup>1</sup> Mengenangaben in Gew.-% bezogen auf Gesamtfüllstoffmenge

Brandschutzverhalten

Die gemäß den Beispielen 1 bis 3 erhaltenen PU-Schaumstoffe wurden zum Verfüllen von 30 mm breiten, senkrecht verlaufenden Fugen in 150 mm dichten Betonwänden in Bauteildicke verwendet. Werden diese Wandbauteile einem Brandveruch nach DIN 4102, Teil 2, ausgesetzt, so wird ein Feuerwiderstand der Fugen von mindestens 90 Minuten erreicht.

## Patentansprüche

1. Füllstoff enthaltende Schaumstoffe, **erhältlich durch** Umsetzung von
  - (I) mehrfunktionellen Isocyanaten und
  - (II) Mischungen aus
    - a) Carbonsäuren und/oder Hydroxycarbonsäuren sowie gegebenenfalls
    - b) Alkoholen und/oder primären und/oder sekundären Aminen,  
wobei zumindest a) oder b) mehrwertig sein muß und/oder a) und b) zumindest teilweise zu einer Hydroxycarbonsäure bzw. Aminocarbonsäure verbunden sind  
bis hierher überarbeitet und ergänzt !!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!! gez. Kluthund
  - c) Füllstoffmischungen, wobei die Füllstoffmischungen
    - c-1) anorganische, hochtemperaturbeständige Füllstoffe
    - c-2) mikroporenbildende, hochtemperaturbeständige Füllstoffe
    - c-3) thermisch aktivierbare Quellmittelenthalten.
2. Schaumstoffe nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente (I) und/oder (II) als weitere Bestandteile Katalysatoren und/oder Schaumstabilisatoren und/oder flüssige Brandschutzmittel und/oder Siliziumdioxide enthalten.
3. Schaumstoffe nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente (II) als weiteren Bestandteil Wasser enthält.
4. Schaumstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Füllstoffmischung (c) als weitere Bestandteile Klebstoffe und/oder Mahlhilfsmittel und/oder Antibackmittel enthält.
5. Schaumstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mehrfunktionellen Isocyanate (I) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen mehrfunktionellen Isocyanaten und daraus hergestellten oligomerisierten Produkt mit NCO-Gruppen.
6. Schaumstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Carbonsäuren Polyhydroxypolycarbonsäuren einsetzt.

7. Schaumstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Alkohole Polyesterpolyole und/oder Polyetherpolyole einsetzt.
8. Schaumstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die anorganischen, hochtemperaturbeständigen Füllstoffe (c-1) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Ton, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid und Aluminiumsilikaten.
9. Schaumstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die anorganischen, hochtemperaturbeständige Füllstoffe (c-1) eine mittlere Korngröße von 1 bis 20 µm aufweisen.
10. Schaumstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mikroporenbildenden, hochtemperaturbeständigen Füllstoffe (c-2) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus expandiertem Perlit, expandiertem Vermiculit, geblähtem Ton, geblähtem Graphit, Aluminiumsilikathohlkugeln, Glashohlkugeln, Flugaschehohlkugeln, Porenbeton und expandiertem Wasserglas.
11. Schaumstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Füllstoff eine Feststoffmischung ist, bestehend aus
  - 20 bis 90 Gew.-% anorganischen, hochtemperaturbeständigen Füllstoffen (c-1),
  - 1 bis 30 Gew.-% thermisch aktivierbaren Quellmitteln (c-3),
  - 0,1 bis 35 Gew.-% Klebstoffen,
  - 2 bis 40 Gew.-% mikroporenbildenden, hochtemperaturbeständigen Füllstoffen (c-2) sowie
  - 0,01 bis 10 Gew.-% Mahlhilfsmitteln und/oder Antibackmittelnmit der Maßgabe, daß sich die Angaben zu 100 Gew.-% ergänzen.

12. Verfahren zur Herstellung von Füllstoff enthaltenden Schaumstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man ausgehend von

- (I)      mehrfunktionellen Isocyanate und
- (II)     Mischungen aus
  - a)      Carbonsäuren sowie gegebenenfalls
  - b)      Alkoholen und/oder primären und/oder sekundären Aminen,  
wobei zumindest a) oder b) mehrwertig sein muß und/oder a) und b) zu einer Hydroxycarbonsäure bzw. Aminocarbonsäure verbunden sindund
- c)      Füllstoffmischungen, wobei die Füllstoffmischungen
  - c-1) anorganische, hochtemperaturbeständige Füllstoffe
  - c-2) mikroporenbildende, hochtemperaturbeständige Füllstoffe
  - c-3) thermisch aktivierbare Quellmittelenthalten,

die Komponenten (I) und (II) in getrennten Kompartimenten vorlegt und durch Mischen verschäumt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Komponenten (I) und (II) in einem Kartuschensystem vorlegt.

14. Verfahren nach den Ansprüchen 11 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Komponenten (I) und (II) in Volumenverhältnis von **X:Y bis Z:A** einsetzt.

15. Verfahren nach den Ansprüchen 11 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Komponenten (I) und (II) im Volumenverhältnis 1:1 einsetzt.

16. Verfahren nach den Ansprüchen 11 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß man es bei einer Temperatur von **XX-YY °C** durchführt.

17. Verwendung der Schaumstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 16 als Brandschutzschäume.

18. Verwendung der Schaumstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 16 als Isolier- und Dämmstoffe.